

Gas diffusion electrode prodn. - by coating nickel cpd. powder and carbon powder on porous metal base, drying and sintering

Patent Assignee: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 55165501	A	19801224	JP 7974210	A	19790612	198109	B
JP 87016511	B	19870413				198718	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 7974210 A (19790612)

Abstract:

JP 55165501 A

The method comprises (1) forming a foamed porous metal base, (2) coating a paste contg. 100 pts.wt. of a nickel cpd. powder e.g. Ni carbonyl, and 6-30 pts.wt. of a carbon powder on the base to impregnate the paste into the base and (3) drying and sintering the impregnated paste in an inert atmos. to form the electrode.

The electrode is used in an air storage battery of a fuel cell. The electrode contains large amounts of the carbon powder, so that it has a low internal resistance.

In an example a mixt. (1 kg) 90 wt.% of Ni carbonyl nickel powder with a density of 2.4 and 10 wt.% of active carbon powder was mixed with an aq. solution of 2.8 wt.% CMC (about 2.41) to form the paste. The paste was coated on the Ni porous plate having a thickness of 2 mm and a porosity of 94% to impregnate the paste. The plate was dried at 180 deg.C for 10 minutes and sintered at 950 deg.C for 20 minutes in N₂ gas.

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 3154208

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭55—165501

⑯ Int. Cl.³
H 01 B 1/02
1/04

識別記号

府内整理番号
6762—5E
6762—5E

⑯ 公開 昭和55年(1980)12月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ ガス拡散電極の製造法

⑰ 特 願 昭54—74210

⑰ 出 願 昭54(1979) 6月12日

⑰ 発明者 岩城勉

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑰ 発明者 江口寿英

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑰ 発明者 川野博志

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑰ 出願人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

⑰ 代理人 弁理士 中尾敏男 外1名

明細書

1、発明の名称

ガス拡散電極の製造法

2、特許請求の範囲

(1) 連続的に連なった骨格を有する三次元構造の発泡状金属多孔体にニッケル粉末と炭素粉末を含むペーストを充てんし、乾燥後不活性雰囲気中で焼結することを特徴とするガス拡散電極の製造法。

(2) 前記ペーストを多孔体に充てんする工程が、ペーストを多孔体にすり込むことからなる特許請求の範囲第1項記載のガス拡散電極の製造法。

(3) ニッケル粉末がカーボニルニッケル粉末であり、炭素粉末の量が前記ニッケル粉末の6～30重量%である特許請求の範囲第1項記載のガス拡散電極の製造法。

3、発明の説明

酸素ガスあるいは水素ガス等を電気化学的に反応させてイオンにするガス拡散電極は、古くから原理は発見され、空気電池、燃料電池等に開発され、電解への利用も考えられている。どくに、燃

料電池の研究でその特性は大幅に向上してきている。

ガス拡散電極とは、ガスをイオンにするためのものであるから、多孔性であるとともに導電材と触媒、それに水溶液を電解液とする場合には防水剤とからなっている。ガスはこの触媒と電解液とが接した部分でイオンになるとされている。

このようなガス拡散電極では、とくに常温から150℃程度の範囲で用いられるものが開発が進んでいるようであり、大別すると2種類の代表的な方法が提案されている。その一つは、炭素電極であり、活性炭自身を触媒とするもので、古くから空気電池にはこの構造の空気極が用いられている。また、これに触媒を加えて電気化学反応を触媒を加えた炭素層の部分で行なわせ、別に支持体として焼結金属層を有するものもある。

他の一つは、金属を主とする粉末を焼結して多孔体とし、触媒を加えたものであり、上述の炭素極とともに燃料電池用などに用いられている。この両者を比較した場合に、製法の上では炭素極が

すぐれているが、放電特性、とくに高放電特性の点では金属性を焼結したものが、導電性の点ですぐれていることから分極が少ない。

この焼結式多孔体には、従来集電体としてほど中心部に金属の多孔体、たとえばスクリーン、エキスバンドメタル、孔あき板などが用いられ、さらに三次元構造をもつ発泡状金属多孔体を用いる提案もある。

本発明は、このような発泡状金属多孔体を用いたガス拡散電極において、とくに連続生産に適した方法であるとともに、食塩電解のように極めて電流密度が大きく、しかも高温度のもとで使用するような用途にも適用できるように用途拡大が可能なガス拡散電極の製造法を提供するものである。

発泡状金属多孔体は、三次元構造を有しているので、ニッケル粉末に活性炭あるいはアセチレンブラックのようなカーボンブラックを加えた混合粉末を充てんすることはできるが、やはりスクリーンや孔あき板等の二次元構造の多孔体を用いる場合よりも困難であり、多量生産や大型電極を製

造する際には改良の余地を残していた。

そこで本発明では、すでにアルカリ電池用ニッケル極等の製法として提案したように、まずニッケル粉末と炭素をカルボキシメチルセルロースのような水溶性接着剤溶液によりペースト状とし、これをすり込み治具により多孔体にすり込むのである。この方法により、炭素とニッケル粉末のように密度が極めて異なるものでも均一に多孔体に充てんできることがわかった。しかもこの発泡状多孔体をフープ状にしておけば、このフープをペースト中に浸せきし、この部分ですり込み操作を加えられるので、連続的に充てんすることが可能となり、これを乾燥後不活性雰囲気中で焼結することにより、ガス拡散電極用の基体を連続的に製造することができる。その後は触媒および防水剤を添加すればよい。この触媒もたとえばイオン化傾向の差を利用して析出させ、さらに水洗乾燥後、防水剤溶液に浸せきし、必要ならばその後に熱処理をすればよいので、すべて連続工程が可能になる。

本発明はこのように連続生産に適した方法であるとともに、大きな電極でも均一性よく製造できる。しかし、むしろ、高率放電で長寿命の電極にすることが大きな長所なのである。

すなわち、ニッケルと炭素の混合粉末の焼結体自体が触媒の担体として、また導電体としてすぐれていることはすでに明らかであるが、発泡状金属多孔体でこの焼結体が包まれるよう存在しているので、単に包含されている炭素粉末が使用中に脱落して性能劣化が生ずることが少なくなるとともに、ペーストを含有させてるのでこれが焼結時に炭化してニッケル焼結体への炭素粉末の付着力を向上させることになり、脱落による性能劣化はさらに少なくなるのである。

また、ニッケル粉末と炭素の混合割合については、ニッケル粉末に対する活性炭の添加量が30重量%程度、カーボンブラックでは12%程度までは多い方が寿命の点ではすぐれていることを見出しているが、粉末、充てん焼結法でしかも二次元構造のスクリーン等の芯材の場合は、もともと

炭素は焼結には関与しないので多量に存在するとニッケル粉末同志の接触が少くなり、したがってニッケルの焼結が妨害されることになり、この傾向が顕著となる。したがって焼結体の強度が低下し、また、活性炭あるいはカーボンブラックなどの加えられている炭素の脱落も多い。このような原因で炭素の添加量は、活性炭で12%程度、カーボンブラックでは6%程度が限度であった。ところが粉末を充てんし焼結する方法でも、芯材を発泡状金属にすることにより、芯材で焼結体を包含する構造となるので、活性炭の場合には20%程度にまで、カーボンブラックでは8%程度にまで引き上げることができる。

本発明では、芯材としては、このような三次元構造の発泡状金属を用い、ニッケルと炭素の混合粉末を接着剤溶液によりペーストにし、これを充てんしているので、炭素の混合量をさらに増すことが可能になったのである。

芯材としてスクリーン、エキスバンドメタル、パンチングメタル等を用い、これにカーボニルニッ

ケルをカルボキシメチルセルロース水溶液でペーストにしたものを作り、これを両面に塗着し、水素や水素と窒素の混合ガス等の雰囲気中で焼結する方法が焼結式アルカリ電池用の焼結基体の製法としてよく知られ普及している。本発明は、この方法を改良して、芯材として発泡メタルを用い、ペーストとしてニッケルと炭素の混合粉末に結合剤を加えたものを用いて、ガス拡散電極としてとくに高負荷のもとで長寿命を可能にしたものである。

つまり、アルカリ電池用焼結基体の場合の、ペーストを塗着し焼結する方法は、粉末を充てんし焼結する方法に比べて連続生産に適しているので採用されている。しかし、この場合は焼結後に活性物質を充てんする必要がある。ところが、ニッケル粉末がペースト時にいったんぬれてそれから乾燥されるペースト式では充てん密度が大きくなり、高多孔度になり難く、高多孔度にする努力は払われているが、活性物質充てんへの困難さが残され、活性物質が表面に付着する問題点がある。しかし、それでも連続生産のメリットがあるので採用され

る場合があるのである。

ところが、ニッケル粉末と炭素粉末を混合して焼結し、これをガス拡散電極の基体として用い、しかもその芯材として発泡状金属を用いる場合においては、大きな負荷のもとでも長寿命の電極を得ることが可能であることを見出したのである。

その理由としては、まず、ニッケル粉末と炭素粉末の混合の均一性がよくなることがあげられる。つぎに、ペースト式では、少量ではあるが結合剤が用いられるのでこれが焼結時に炭化して炭素粉末の焼結体への付着力が若干でも増すのである。また、アルカリ電池では問題となるニッケル粉末同志の強固な焼結は、炭素粉末の包含力を増して好ましい。したがってこれらの効果が芯材に三次元の発泡状金属を使用して骨格で焼結層を包む効果に付加されるのである。したがって同じペースト式といつてもその効果は、アルカリ電池用焼結基体の場合とはまったく異なるのである。

ニッケル粉末に加える炭素粉末としては、活性炭が好ましく、粉末充てんで芯材としてスクリー

ン等を用いた場合には12重量%程度が限度であり、これが同じく粉末充てんで芯材として発泡状金属を用いることにより20%程度にまでなり、本発明では30%程度まで可能になる。その他ではアセチレンブラックなどのカーボンブラックがよく、この場合も乾式で二次元構造の芯材では8%程度、発泡状金属では8%程度、これが、本発明では10%程度までが可能になる。したがって活性炭とカーボンブラックを混合して用いる場合にはその混合比にもよるが、20%程度まである。

なおここで用いる発泡状金属としては、ニッケルがよく、多孔度は90~96%程度、孔径50~300μ、厚さ1~3mmが好ましい。

さらに、ニッケル粉末としては、カーボニルニッケルが最も普通であり、充てん密度の大きい粉末の場合には、炭素は多量に、逆に小さい粉末ではそれよりもやゝ少量がよく、上述の炭素の添加の上限は充てん密度が大きい場合に相当する。また、炭素量の下限については、少量でも入れるだけ効果はあるが、多量に加えるほど特性、寿命と

もよいで、活性炭では10%程度以上、カーボンブラックでは6%程度以上がよい。

以下本発明の実施例を説明する。

市販のカーボニルニッケル(充てん密度2.4)と炭素粉末とを第1表に示すような割合で混合し、この混合物1kgに対してカルボキシメチルセルロースの2.8重量%水溶液を約24ml加えて十分攪拌してペーストを得る。このをかを厚さ2mm、多孔度94%、平均孔径150μの発泡状金属フレーブを通して、その表面をゴム板を往復運動させてすり込むように充てんする。勿論充てんはどのような方法で行なってもよいが、発泡状金属体への充てんはこの方法が最もすぐれている。

ついで発泡状ニッケルの両面に付着しているペーストをスリット間を通すことで取り除き、180℃で10分間乾燥し、その後水素気流中ににおいて950℃で20分間焼結する。このようにして本発明のガス拡散電極が得られる。その後は、たとえば白金、パラジウム、銀などの公知の触媒を添加し、最後に防水剤としてたとえばフッ素樹

脂ディスパージョンを含浸し、場合によっては熱処理する。

本実施例では、触媒としてパラジウムを $2\text{mg}/\text{cm}^2$ の割合で添加した。その添加方法は、少量の塩酸をブチルアルコールとアセトンとの容積比 3 : 1 の混合物で希釈した液に塩化パラジウムを溶解し、この溶液に上記電極を浸漬することにより、パラジウムを析出させる方法によった。この触媒添加後、防水剤としてフッ素樹脂の水性ディスパージョン（樹脂分 6 重量%）を含浸し、これに含まれている界面活性剤を除くために窒素雰囲気中で 250°C で 30 分間加熱処理した。その後所定の位置にリード板を取り付け、さらにガス側となる面に、多孔度約 6.6 %、厚さ 0.2mm、孔径平均 $10\mu\text{m}$ のフッ素樹脂多孔体を $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で接着した。

図面は、上記の焼結までの電極製造工程を示す。

図において、1 が発泡状金属のフープ、2 がターンローラ、3 が駆動用ローラ、4 がニッケルと炭素を主とするベースト、5 はこれを攪拌している

様である。この場合に芯材 1 にベーストを充てんする方法は種々あるが、この図は最も好ましい方法の例であって、ゴムのような柔軟性のある板 6 を用い、これを支持板 7 で支持し、杆 8 により往復運動させることにより、板 6 で芯材 1 の表面をこするようにしてベーストを芯材に充てんする。5 は芯材の表面に付着したベーストを除くためのスリット、10 は乾燥器、11 は雰囲気炉であり、水素あるいは水素と窒素の混合ガスを用いる。このようにしてガス拡散電極基体を得て、一般的にはこの後で公知の方法で触媒および防水剤を添加する。なお、酸素極として用いる場合には、この基体中の炭素を触媒とすることも可能である。

次に、上記実施例におけるニッケルと炭素の混合割合を第 1 表のように種々変えて得た電極の性能試験の結果を説明する。なお比較例として、ニッケルと炭素との混合物をスクリーンとともに型内に充てんし、焼結する方法で得た電極を用いた。

第 1 表

番	製法	ニッケル粉末 (g)	活性炭 (g)	アセチレンブラック (g)
1		9.00	1.00	
2		8.50	1.50	
3		8.00	2.00	
4	本 發 明 法	7.50 7.00 9.50 9.00 8.50	2.50 3.00 5.0 1.00 1.00	
5				
6				1.00
7				1.50
8				2.0
9				5.0
10				7.0
11				
12		9.00	1.00	
13	比 較 例	8.80 9.50 9.00 9.00	1.20 5.0 1.00 3.0	
14				
15				2.0
16				5.0
17				
18				
19				
20				

14

以上の各ガス拡散電極の周辺を電槽に接続固定後、空気圧縮供給方式とし、対極にニッケル板を用い、15 % の苛性ソーダ水溶液を電解液として、 80°C で $200\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で連続的に放電した。電位の変化を酸化水銀極を照合電極として調べた。なお、空気はあらかじめ苛性ソーダ水溶液を通して炭酸ガスを除去したものと供給した。結果を第 2 表に示す。

以下余白

第2表 (数値の単位はV)

番 号	放電時間(hr)													
	直後	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000	5500	6000	6500
1	-0.20	-0.31	-0.52	-0.54	-0.34	-0.54	-0.57	-0.57	-0.59	-0.40	-0.42	-0.45		
2	-0.27	-0.28	-0.28	-0.50	-0.51	-0.31	-0.12	-0.13	-0.35	-0.35	-0.37	-0.43	-0.46	
3	-0.26	-0.26	-0.26	-0.27	-0.27	-0.29	-0.29	-0.50	-0.30	-0.31	-0.31	-0.33	-0.36	
4	-0.07	-0.27	-0.27	-0.28	-0.50	-0.50	-0.31	-0.31	-0.32	-0.32	-0.32	-0.34	-0.37	
5	-0.28	-0.28	-0.27	-0.29	-0.51	-0.32	-0.32	-0.33	-0.34	-0.36	-0.40	-0.43	-0.47	-0.49
6	-0.30	-0.31	-0.33	-0.33	-0.34	-0.34	-0.35	-0.40	-0.47					
7	-0.27	-0.28	-0.28	-0.28	-0.29	-0.29	-0.30	-0.31	-0.31	-0.33	-0.33	-0.35	-0.39	
8	-0.28	-0.28	-0.28	-0.30	-0.30	-0.31	-0.31	-0.32	-0.32	-0.34	-0.35	-0.37	-0.37	

16

9	-0.24	-0.24	-0.27	-0.27	-0.27	-0.28	-0.28	-0.29	-0.31	-0.33	-0.33	-0.35	-0.37	-0.39
10	-0.25	-0.25	-0.26	-0.26	-0.26	-0.26	-0.27	-0.27	-0.28	-0.30	-0.31	-0.32	-0.33	-0.34
11	-0.27	-0.27	-0.28	-0.28	-0.29	-0.30	-0.31	-0.32	-0.33	-0.34	-0.35	-0.35	-0.39	-0.40
12	-0.32	-0.33	-0.33	-0.34	-0.34	-0.37	-0.39	-0.41	-0.47					
13	-0.31	-0.31	-0.32	-0.32	-0.34	-0.36	-0.38	-0.39	-0.42	-0.46				
14	-0.32	-0.33	-0.35	-0.35	-0.35	-0.37	-0.42	-0.49						
15	-0.29	-0.31	-0.33	-0.35	-0.35	-0.35	-0.37	-0.38	-0.41	-0.45	-0.52			
16	-0.28	-0.29	-0.29	-0.29	-0.31	-0.31	-0.32	-0.34	-0.37	-0.40	-0.42	-0.50		
17	-0.27	-0.28	-0.28	-0.30	-0.30	-0.31	-0.32	-0.33	-0.35	-0.38	-0.40	-0.47		

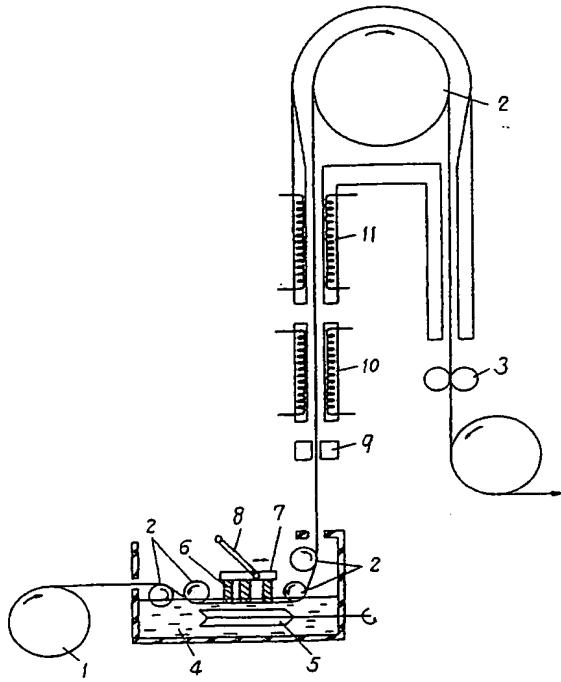
17

以上の特性で明らかなように、本発明の発泡金属を芯材とし、これにニッケル粉末と炭素粉末からなるペーストを充てんして得られたガス拡散電極は、炭素量が多いほど性能、寿命がよい。ただしあまりに量が多い¹⁶、¹⁸、¹¹などではやや劣るようになる。いずれにしても従来の粉末式に比べると寿命は飛躍的に向上している。なお、本発明と同じように芯材として発泡金属を用いても炭素を添加せずにニッケルのみの場合⁸は⁸⁰⁰時間で性能が劣化した。

以上詳述したように、金属粉末、とくにカーボニルニッケル粉末に炭素粉末を混合し、これをペースド状にしてから、発泡状金属にすり込むよう充てんし、ついで焼結して得られた基体を用いたガス拡散電極は、炭素粉末の含有量を増し、発泡状金属骨格の電導性などにより、すぐれた特性と寿命が得られる工業的価値大なるものである。

4、図面の簡単な説明

面図は本発明の実施例における電極の製造工程を示す。



手続補正書

昭和 55 年 3 月 27 日

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和 54 年 特許願 第 74210 号

2 発明の名称

ガス拡散電極の製造法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
 住所 大阪府門真市大字門真1006番地
 名称 (582) 松下電器産業株式会社
 代表者 山下俊彦

4 代理人 〒571

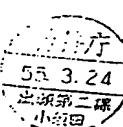
住所 大阪府門真市大字門真1006番地
 松下電器産業株式会社内

氏名 (5971) 弁理士 中尾敏男 (ほか1名)
 (はか 1名)

〔連絡先 電話0280-437-1121 特許分室〕

5 補正の対象

(1) 明細書の特許請求の範囲の欄
 (2) 明細書の発明の詳細な説明の欄



2. 特許請求の範囲

(1) 連続的に連なった骨格を有する三次元構造の発泡状金属多孔体にニッケル粉末と炭素粉末を含むベーストを充てんし、乾燥後非酸化性雰囲気中で焼結することを特徴とするガス拡散電極の製造法。

(2) 前記ベーストを多孔体に充てんする工程が、ベーストを多孔体にすり込むことからなる特許請求の範囲第1項記載のガス拡散電極の製造法。

(3) ニッケル粉末がカーボニルニッケル粉末であり、炭素粉末の量が前記ニッケル粉末の6~30重量%である特許請求の範囲第1項記載のガス拡散電極の製造法。

6. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲の欄を別紙のよう訂正します。

(2) 同第4頁第13行の「不活性雰囲気」を「非酸化性雰囲気」と訂正します。